



UNIVERSIDAD MICHOCANA
DE SAN
NICOLAS DE HIDALGO

9º Foro de Ingeniería e Investigación en Materiales

Cuerpo Académico Consolidado CA-105: Ingeniería y Tecnología de Metales, Cerámicos y Aleaciones



INSTITUTO DE INVESTIGACIONES
METALURGICAS

Activación in situ durante la HDS de DBT de Catalizadores de Sulfuros de Co, Mo y W

R. HUIRACHE-ACUÑA¹; GABRIEL ALONSO NÚÑEZ²; ERIC M. RIVERA-MUÑOZ³;
M. SÁNCHEZ-CASTAÑEDA¹; F. PARAGUAY-DELGADO⁴; CARLOS E. ORNELAS⁴

¹ Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Ciudad Universitaria, Morelia, 58060, México.

² Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, KM. 107, Carretera Tijuana-Ensenada, C.P. 22860, Ensenada, B. C. México.

³ Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Universidad Nacional Autónoma de México, A.P. 1-1010, 76000 Querétaro, México

⁴ Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C., CIMAV, Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua, Chih., 31109, México.



FORO DE INGENIERÍA E INVESTIGACIÓN EN MATERIALES **VOL. 9** (2012) 54-58

Editores: E.A. Aguilar, E. Bedolla, C.A. León

© Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la UMSNH

Morelia, MEXICO

ISBN 970-9798-08-1





Activación in situ durante la HDS de DBT de Catalizadores de Sulfuros de Co, Mo y W

R. HUIRACHE-ACUÑA¹; GABRIEL ALONSO NÚÑEZ²; ERIC M. RIVERA-MUÑOZ³;
M. SÁNCHEZ-CASTAÑEDA¹; F. PARAGUAY-DELGADO⁴; CARLOS E. ORNELAS⁴

¹ Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Ciudad Universitaria, Morelia, 58060, México.

² Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, KM. 107, Carretera Tijuana-Ensenada, C.P. 22860, Ensenada, B. C. México.

³ Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Universidad Nacional Autónoma de México, A.P. 1-1010, 76000 Querétaro, México

⁴ Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C., CIMAV, Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua, Chih., 31109, México.

Introducción

La industria de la refinación del petróleo está enfrentando un reto para cumplir las nuevas y cada vez más estrictas especificaciones para la producción de combustibles con niveles de azufre menores (10 ppm). Los catalizadores actuales empleados en la etapa de hidrotreatmento del petróleo es cada vez más difícil que puedan cumplir con las nuevas normas, por lo que es necesario realizar investigación para el desarrollo de catalizadores más activos. Por esta razón, el estudio y desarrollo de materiales catalíticos para reacciones de hidrodesulfuración (HDS) se ha convertido en un importante tema de estudio en catálisis ambiental en todo el mundo. En el 2001, Soled y colaboradores [1], desarrollaron y patentaron el catalizador más activo disponible hasta el momento para procesar crudos con alto contenido de azufre, NEBULA (New Bulk Activity), el cual es un catalizador trimetálico másico que está formado básicamente de sulfuros de Ni, Mo y W. Motivados por lo anterior en este trabajo se presenta la síntesis de manera “*in situ*” de catalizadores trimetálicos de sulfuros de Co, Mo, W utilizando como precursores tiomolibdotungstato de alquilamonio promovidos con cobalto con el objetivo de estudiar sus propiedades morfológicas, estructurales, catalíticas y su selectividad en la reacción de HDS de dibenzotiofeno (DBT).

Metodología

Los precursores se obtuvieron por reacción de sales de $(R_4N)_4MoWS_8$ (donde R= H, metil, propil) y $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ en solución acuosa con relación molar de $Co/[Co+(Mo+W)] = 0.3$. La



activación se realizó de manera “*in situ*” durante la reacción de HDS de DBT en un reactor tipo batch a 3.1 MPa y 350 °C por 5 h. Los productos de reacción fueron analizados mediante cromatografía de gases usando un equipo Perkin-Elmer Clarus 500 provisto con automuestreador y una columna empacada de 10-ft de longitud y diámetro de 0.125” y 3% de OV-17 en ChromosorbWAW80/100. Los catalizadores fueron etiquetados como CoMoW-H, CoMoW-Metil y CoMoW-Propil de acuerdo a la cadena alquímica utilizada en la síntesis de los precursores. La caracterización de los catalizadores obtenidos se realizó por medio de Microscopía Electrónica de Barrido, Difracción de Rayos-X, Microscopía Electrónica de Transmisión y área superficial específica BET.

Resultados y Discusión

Las figura 1 muestra que los catalizadores exhiben isotermas tipo IV (IUPAC) asociadas con mesoporosidad e histéresis tipo “cuello de botella”. A medida que incrementa la cadena alquímica, su área superficial aumenta: CoMoW-Propil > CoMoW-Metil > CoMoW-H (Tabla 1).

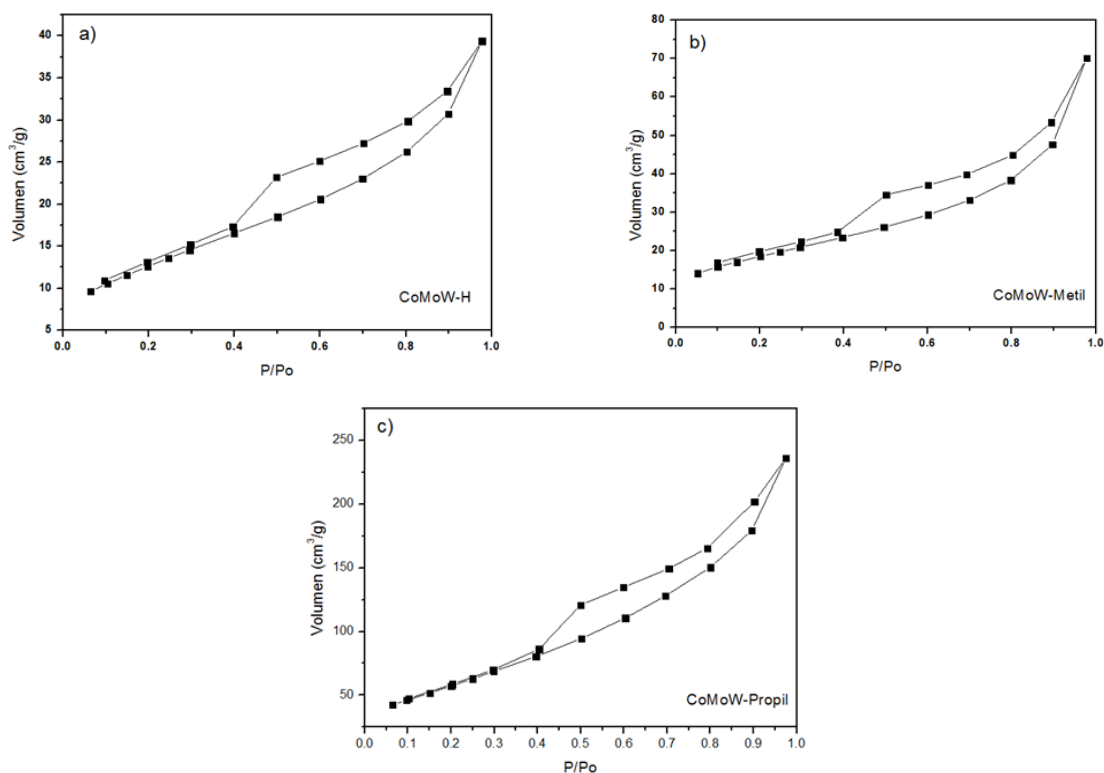


Fig. 1 Isotermas de adsorción-desorción de N₂ de catalizadores trimetálicos: a) CoMoW-H, b) CoMoW-Metil y c) CoMoW-Propil.



En la figura 2 se muestran los difractogramas de rayos X de los catalizadores activados “*in situ*” durante la reacción de HDS de DBT. En estos patrones se observan los planos típicos (002), (100), (103) y (110) con señales en $2\theta = 14, 33, 40$ y 58° respectivamente, correspondientes a estructuras pobremente cristalinas de $2H-MoS_2$ y WS_2 (JCPDS-ICDD 8-237, 37-1492).

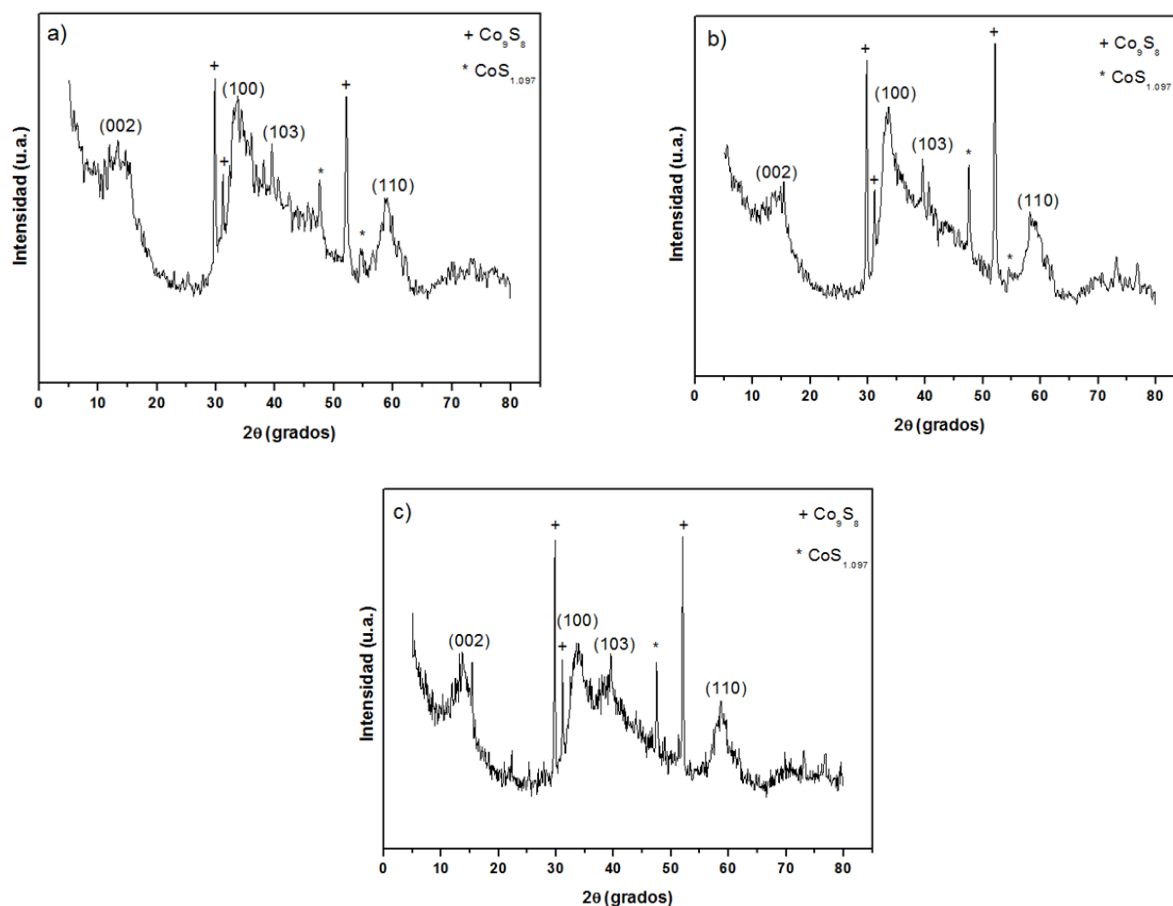


Fig. 2 Difractogramas de catalizadores trimetálicos activados “*in situ*”:
a) CoMoW-H, b) CoMoW-Metil y c) CoMoW-Propil.

Al modificar la cadena alquílica se observan cambios en la intensidad del pico (002), el cual se relaciona con un mayor apilamiento de las capas de $Mo(W)S_2$ en la dirección del eje “*c*”, además se observa la segregación de fases de sulfuro de cobalto (Co_9S_8 y $CoS_{1.097}$). La intensidad de los picos de fases de sulfuro de cobalto se incrementa al incorporar la cadena alquílica en el catalizador.



Los catalizadores obtenidos presentan una buena actividad catalítica con respecto a la de sistemas catalíticos bimetálicos de CoMo(W) activados a condiciones similares en la reacción de HDS de DBT [2,3]. Debido al método de activación, los valores de área superficial específica son relativamente elevados tratándose de catalizadores mássicos (46.29-215.85 m²/g). No se observa un efecto positivo del carbón al incrementar la cadena alquílica en el precursor como fue mencionado por Chianelli y Berhault en estudios previos [4], puesto que la actividad catalítica disminuye al incrementar el tamaño de la cadena alquílica. Este efecto podría estar relacionado con la formación de “carbón en exceso” durante la activación el cual podría reducir los sitios activos accesibles. El reemplazamiento de azufre por carbón estructural puede verse como un proceso limitado a los bordes de las capas. Los átomos de azufre del interior no son reemplazados fácilmente por carbón. Por lo tanto, es probable que en el sistema catalítico estudiado, una cierta cantidad de carbón estructural esté incluido en fase activa estable, sin embargo, después del reemplazamiento de todos los átomos disponibles de azufre, solo carbón en exceso estaría presente [5, 6].

En la HDS de DBT se obtienen tres productos principales: Bifenil (BF) por medio de la trayectoria de desulfurización directa (DSD), mientras que por la vía de la hidrogenación (HID), se obtienen el ciclohexilbenceno (CHB) y el tetrahidrobenzotiofeno (THDBT). La relación entre HID y DSD se puede obtener en términos de la selectividad experimental por medio de la ecuación (1). Todos los catalizadores muestran una marcada preferencia por la trayectoria de desulfurización directa. Este efecto es característico de catalizadores de HDS promovidos con cobalto [5].

Tabla 1. Constante de velocidad de reacción (k), % conversión de DBT, área superficial específica y selectividad a 5 h de reacción.

Catalizador	k (mol/g*s)	% DBT convertido	Area superficial específica (m ² /g)	HID/DSD
CoMoW-H	16x10 ⁻⁷	65.2	46.29	0.49
CoMoW- Metil	14 x10 ⁻⁷	61.5	65.98	0.44
CoMoW- Propil	4.6x10 ⁻⁷	15.2	215.85	0.31



$$\text{HID/DSD} = ([\text{CHB}] + [\text{THDBT}])/[\text{BF}] \quad (1)$$

Conclusiones

Mediante el método de activación “*in situ*” se prepararon y evaluaron catalizadores trimetálicos de sulfuros de CoMoW usando precursores de tiomolibdotungstato de tetraalquilamonio promovidos con cobalto. La naturaleza del grupo alquílico afectó las propiedades texturales, morfológicas, estructurales y catalíticas observándose un efecto negativo en la actividad catalítica con la incorporación de carbón en la estructura. En todos los casos se observa preferencia por la trayectoria de desulfurización directa (DSD).

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo de CONACYT, CIC-UMSNH, DGAPA-UNAM PAPIIT IN107311-3 y la asistencia técnica de E. Torres y W. Antúnez.

Referencias

- [1] Soled, S. L., Miseo, S., Krikak, R., Vroman, H., Ho, T. H., Riley, K. L. US Pat. 6, 299, 760 B1, 2001.
- [2] Espino, J., Alvarez, L., Ornelas, C., Rico, J. L., Fuentes, S. Berhault, G., and Alonso G., *Catalysis Letters* 90, pp. 71-80, 2003.
- [3] Nava, H., Ornelas, C., Aguilar, A., Berhault, G., Fuentes, S., Alonso, G., *Catalysis Letters*, Vol. 86, No. 4, pp. 257-265, 2003.
- [4] Chianelli, R. R., Berhault, G., *Catalysis Today* 53, pp. 357-366, 1999.
- [5] Huirache-Acuña, R., Albitar, M. A., Ornelas, C., Paraguay-Delgado, F., Martínez-Sánchez, R., Alonso-Núñez G. *Applied Catalysis A: General* 308, pp. 134-142, 2006.
- [6] Alonso, G., Berhault, G., Aguilar, A., Collins, V., Ornelas, C., Fuentes, S., Chianelli, R.R., *J. Catal.* 208, 359-369, 2002.



LA UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO
Y EL INSTITUTO DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS



OTORGAN LA PRESENTE
CONSTANCIA A:

**R. Huirache-Acuña, Gabriel Alonso Núñez, Eric M. Rivera-Muñoz,
M. Sánchez-Castañeda, F. Paraguay-Delgado, Carlos E. Ornelas**

POR SU PRESENTACIÓN:

**ACTIVACIÓN *IN SITU* DURANTE LA HDS
DE DBT DE CATALIZADORES DE SULFUROS DE Co, Mo Y W**

En el marco de las actividades científicas del

9° Foro de Ingeniería e Investigación en Materiales

Dr. Luis Manuel Villaseñor Cendejas
COORDINADOR DE LA INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA

Dr. Carlos Alberto León Patiño
DIRECTOR DEL I.I.M.

Dr. Egberto Bedolla Becerril
REPRESENTANTE DEL CAC INGENIERÍA Y
TECNOLOGÍA DE METALES, CERÁMICOS Y ALEACIONES

Morelia, Mich., México, Diciembre 5-7, 2012

